

012517590

WPI Acc No: 1999-323696/199927

XRAM Acc No: C99-095629

XRPX Acc No: N99-243258

Polymer electrolyte for secondary battery - comprises copolymer of mixture of alkylene oxide(s)

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11116792	A	19990427	JP 97288236	A	19971021	199927 B
JP 3045120	B2	20000529	JP 97288236	A	19971021	200030

Priority Applications (No Type Date): JP 97288236 A 19971021

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11116792	A		9	C08L-071/00	
JP 3045120	B2		9	C08L-071/02	Previous Publ. patent JP 11116792

Abstract (Basic): JP 11116792 A

A polymer electrolyte, comprising a polymer compound comprising a copolymer made of an alkylene oxide derivative of formula (1) having a substituent comprising a liquid crystalline compound and an alkylene oxide derivative of formula (2) which is different from the alkylene oxide derivative of formula (1), and an ionic compound which can be dissolved in a non aqueous organic solvent;

-CH₂-CHA- (1) -CH₂CHR-

A = substituent comprising a compound showing liq crystallinity, or a compound analogous thereto; R: alkyl, alkoxy, fluoroalkyl, fluoroalkoxy, aryl, alkylene oxide or H.

USE - The polymer electrolyte is useful for an electrochemical devices such as a battery, particularly for a secondary battery.

ADVANTAGES - Since a liq crystalline compound is introduced as a side chain to the polyalkylene oxide main chain, even without carrying out crosslinking by electron beam etc, sufficient mechanical strength is provided by the stiffness or cohesiveness of the liq crystalline compound. Besides, due to the liq crystallinity imparted to the side chain, the molecular motion of the polyalkylene oxide main chain is not hindered at a low temperature, therefore, good ion conductivity can be maintained in a wide temperature range. The secondary battery obtained from the polymer electrolyte of the present invention can be made into a thin (such as 400 micron) and small size.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3045120号

(P3045120)

(45) 発行日 平成12年5月29日(2000.5.29)

(24) 登録日 平成12年3月17日(2000.3.17)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

C 0 8 G 65/22

C 0 8 G 65/22

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/10

5/10

5/10

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

請求項の数13(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-288238

(22) 出願日

平成9年10月21日(1997.10.21)

(65) 公開番号

特開平11-116792

(43) 公開日

平成11年4月27日(1999.4.27)

審査請求日

平成9年10月21日(1997.10.21)

(73) 特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者

坂内 裕

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(72) 発明者

天野 公輔

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(72) 発明者

屋ヶ田 弘志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(74) 代理人

100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質及びこれを用いた二次電池

1

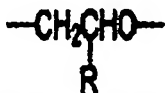
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性化合物からなる置換基を有するアルキレンオキサイド誘導体(化1)と、それとは異なるアルキレンオキサイド誘導体(化2)との共重合体よりなる高分子化合物、及び非水系有機溶媒に溶解可能なイオン性化合物からなる高分子電解質。

【化1】



【化2】



2

化合物からなる置換基、またはその化合物と類似した構造を有する置換基であり、化2式においてRは、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、アリール基、アルキレンオキサイド、または水素である。)

【請求項2】 前記高分子化合物1kgに対して前記イオン性化合物が0.1-2モルの割合からなる請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】 請求項1記載の前記高分子化合物及び前記イオン性化合物に更に可塑剤となる有機溶媒を含むことを特徴とする高分子電解質。

【請求項4】 前記高分子化合物1kgに対して前記イオン性化合物が0.1-2モルの割合であり、前記高分子化合物と前記可塑剤となる有機溶媒との重量比が80:

3

【請求項5】液晶性化合物からなる置換基Aを有するアルキレンオキサイド誘導体と、それとは異なるアルキレンオキサイド誘導体との共重合比が1:1から1:50である請求項1-4のいずれか1項記載の高分子電解質。

【請求項6】液晶性化合物からなる置換基Aが一般式3で示される構造を有する請求項1-5のいずれか1項記載の高分子電解質。

【化3】



(化3式においてW、Yは、同素環式化合物または複素環式化合物であり、同一または異なっても良く、置換基を有していても良い。Xは、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、カルボキシ基、アゾメチン基、アゾ基、アゾキシ基であり、またはXが存在せずWとYが直接結合していても良い。Zは、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、アリール基、ハロゲンまたは水素である。)

【請求項7】イオン性化合物が周期律表第1族または第2族金属塩である請求項1-6のいずれか1項記載の高分子電解質。

【請求項8】金属塩が $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、または $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ である請求項1-7のいずれか1項記載の高分子電解質。

【請求項9】請求項3記載の可塑剤となる有機溶媒が環状若しくは非環状炭酸エステル、環状エステル、エーテル類、ニトリル類、アミド類から選ばれた少なくとも1種を含む有機溶媒である請求項3-8のいずれか1項記載の高分子電解質。

【請求項10】可塑剤がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びγ-ブチロラクトンから選ばれた少なくとも1種を含む有機溶媒である請求項9記載の高分子電解質。

【請求項11】正極、負極、電解質を備えた電池において、電解質が請求項1-10のいずれか1項記載の高分子電解質である二次電池。

【請求項12】正極、負極、電解質を備えた電池において、正極が金属酸化物であり、負極がリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な物質、またはリチウム金属である請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項13】金属酸化物が $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、または $LiNiO_2$ である請求項12記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質に関

4

分子電解質、及びこれを用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化時代の到来に伴いマルチメディア技術が急速に発展し、エレクトロニクス製品の高性能化、ポータブル化に対する要求が強く、そのエネルギー源である電池にも同様の要求があり、小型・軽量・薄型で且つ高容量・高エネルギー密度を有する新しい電池の研究・開発が盛んに行われている。

10 【0003】1990年代初頭、リチウムイオン二次電池が商品化された。リチウムイオン二次電池は、金属酸化物を正極、炭素材料を負極に用い、正極-負極間にセパレータと電解液を挟んだ構造を持っており、高エネルギー密度を有する二次電池である。しかし、電解液を使用するため、液漏れの問題があり、安全性に課題を残し、且つ液漏れ防止のために金属缶を外装とする必要があり、軽量化等が困難であった。

20 【0004】Armand等は、電解液に替わるものとしてポリアルキレンオキサイドにアルカリ金属、またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質(米国特許第4303748号、1981年)を提案をした。しかし、代表的なポリアルキレンオキサイドであるポリエチレンオキサイドまたはポリプロピレンオキサイド等は、イオン伝導度が不十分であり、正極、及び負極との接触抵抗が高いため、いまだ採用されていない(K. Murata, Electrochimica Acta, Vol. 40, No. 13-14, p2177-2184, 1995)。

30 【0005】この問題を解決するために、清口等は、比誘電率4以上の有機高分子化合物及びその化合物に対して優れた溶解性を示す有機溶媒からなるイオン伝導性固形体組成物(特公昭61-23945号公報、特公昭61-23947号公報)を提案した。この種の電解質はゲル電解質と総称されるが、固体状態でもあるため、従来の固体電解質と混同され固体電解質と呼ばれる場合もある。ゲル電解質の力学的強度はマトリックスとなる高分子化合物に依存し、高いイオン伝導性は高分子化合物に分子レベルで包含された溶液部分に依ると考えられ、マトリックスとなる高分子化合物の材料設計が重要となる。清口等の提案に対し、次に記すように種々の改善がなされている。

【0006】Gozdz等は、フッ化ビニリデンと8-25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体にリチウム塩を溶解した非水系電解質溶液を含浸させた高分子ゲル電解質(米国特許第5429891号、1995年)を提案した。

【0007】Lee等は、アクリレート末端基、またはアクリレート側鎖を有する低分子量のアルキレンオキサイド架橋体に、高沸点で極性の高い有機溶媒とアルカリ

第4830939号、1989年)を提案した。

【0008】また、フシユ等は、ポリシロキサンを主鎖とし、側鎖にオリゴオキシエチレンをスペーサとして液晶を導入した高分子固体電解質(日本特許第1897480号、1995年)を提案した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】高分子ゲル電解質の使用は、イオン伝導度の向上ばかりでなく、電解質-電極間の接触抵抗の低減が見込まれ、本格的な実用化が期待されるが、未だ幾つかの課題を残している。Gozdz等が提案した高分子ゲル電解質(上記米国特許第5429891号、1995年)は、溝口等のイオン伝導性固形体組成物と対比し、約1桁高いイオン伝導度を達成しており、加工性、力学的強度にも優れているが、高温時の電解液保持性が必ずしも十分ではない。高分子ゲル電解質における高イオン伝導性の達成には、できるだけ多量の電解液を電解質に含浸させることが必要となるが、高温時の液漏れ発生の懸念が増し、高分子ゲル電解質使用のメリットが減少する。

【0010】アルキレンオキサイド架橋体は、力学的特性が必ずしも十分ではなく、架橋体の製造に際して、電解質溶液を含むマトリックス高分子前駆体に対し電子線や紫外線などの照射を行い十分に架橋反応させると、これに伴う副反応が進行するという課題を残し、実用的には未だ数々の問題点を抱えている。

【0011】側鎖液晶導入型ポリシロキサンは、主鎖であるポリシロキサン骨格が加水分解し易く、またカチオンの輸率が低いという問題点がある。

【0012】本発明の課題は、上記諸問題点を解決し得る電解質、特に高イオン伝導性と優れた力学的強度の両立した電解質を得ることにあり、またこの電解質を応用してエレクトロニクス製品の高機能化、ポータブル化に対処し得る薄型且つ高容量の二次電池の創出を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ポリエチレンオキサイド主鎖に強い凝集性を有する側鎖として液晶性化合物を導入することにより、高イオン伝導性と優れた力学的強度が両立した高分子電解質が得られる。更にこの電解質を二次電池の構成要素に応用することにより、高エネルギー密度を有し、且つ小型、軽量、薄型の二次電池が提供される。

【0014】即ち本発明は、液晶性化合物が側鎖Aとして導入された高分子化合物と、非水系有機溶媒に可溶なイオン性化合物からなる高分子固体電解質、または、液晶性化合物が側鎖として導入された高分子化合物、非水系有機溶媒に可溶なイオン性化合物及び可塑剤からなる高分子ゲル電解質の発明であり、更に、前記高分子電解質を用いた二次電池の発明である。

は、液晶を生じるものであれば、特に限定されない。但し、例えば下記の一般式化3で示される構造を有する化合物は、剛直な構造を有する化合物または強い凝集性を有する化合物であり、高分子電解質の力学的強度を再現するために好ましい。

【0016】

【化4】

-W-X-Y-Z

10 【0017】化3式においてW、Yは、同素環式化合物または複素環式化合物であり、同一または異なっているも良く、置換基を有していても良い。Xは、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、カルボキシル基、アゾメチン基、アゾ基、アゾキシ基であり、またはXが存在せずにWとYとが直接結合していても良い。Zは、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、アリール基、ハロゲンまたは水素である。

20 【0018】同素環式化合物からなる基の例としては、シクロヘキシル、フェニル、ビフェニル、ナフチル基等、また複素環式化合物からなる基の例としては、ピリジル、ピリミジル、ジオキサニル基、チオフェン残基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30 【0019】上記の液晶性側鎖を有する本発明の高分子化合物は、従来知られているエポキシ化合物の開環重合法により得ることができる。例えば、前記液晶性置換基Aを有するアルキレンオキサイド誘導体モノマーと他のアルキレンオキサイド誘導体モノマーとを従来知られている開環重合触媒を用いて所定の配合比で共重合させることにより合成することができるが、これに限定されるものではない。配合比は、液晶性化合物を有するアルキレンオキサイド単位が他のアルキレンオキサイド単位に対して1:1から1:50である。この範囲外では、液晶性化合物を有するアルキレンオキサイド単位が少ない場合は、高分子電解質の力学的強度が低下し、多い場合は、イオン伝導性が低下する。両者のバランスが特に好ましいのは、1:5から1:30の範囲である。

40 【0020】本発明に用いる液晶性置換基を有するアルキレンオキサイド誘導体モノマーは一般的には従来知られているグリシジルエーテル類の製造方法を応用することにより得られる。例えば、エピハロヒドリンと末端を水酸基で置換した液晶性化合物とをアルカリ金属水酸化物を用いて反応させることにより合成することができるが、これに限定されるものではない。

【0021】また、開環重合触媒としては、塩基性触媒(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム等)、酸性触媒(例えばボロントリフルオライド等)、及びアミン系触媒(例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等)等の公知のものを使用できるが、こ

【0022】本発明に用いるイオン性化合物は、非水系有機溶媒に溶解可能であれば特に限定されないが、大きな電圧を容易に取り出せるイオン化傾向の大きい金属の塩類を挙げることができる。より具体的には周期律表第1族または第2族金属塩を例示できる。特に LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩から選ばれるものが好ましい。

【0023】本発明において、前記高分子化合物と前記イオン性化合物の比は、特に限定されないが、高分子化合物1kgに対してイオン性化合物が0.1-2モルの割合であれば特に好ましい。イオン性化合物の割合が多くなると、次第に有機溶媒または可塑剤に溶解し難くなり、過大な場合は析出する可能性がある。析出した場合、電解質中にイオンの移動に対する障害物が生じ、イオン伝導性の低下及び力学的特性の低下を招く。またイオン性化合物の割合が過小な場合はイオン伝導性が低く、実用レベルを維持できない。

【0024】本発明に用いる可塑剤としては、前記アルキレンオキサイド誘導体の共重合体を可塑化できる有機溶媒であれば良い。具体的には、環状炭酸エステル（例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等）、非環状炭酸エステル（例えばジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等）、環状エステル（例えばγ-ブチロラクトン等）、エーテル類（例えば1,3-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等）、ニトリル類（例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル等）、及びアミド類（例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等）などの有機溶媒が挙げられる。特に好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びγ-ブチロラクトン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの溶媒を単独または2種以上の混合物でも使用可能であり、その混合割合及び方法は任意である。

【0025】本発明において、前記高分子化合物と前記可塑剤の重量比は、特に限定されないが、高分子化合物：可塑剤=80：20-15：85の範囲であれば特に好ましい。可塑剤の割合が85%より多い場合は力学的特性が低下し、また20%より少ない場合はイオン伝導性が低下する。

【0026】本発明の高分子固体電解質、または高分子ゲル電解質は、ポリアルキレンオキサイド主鎖に側鎖として液晶性化合物が導入されているため、電子線等による架橋を行わなくても液晶性化合物の持つ剛直性または凝集性により、電荷キャリアーを保持するためのマトリックスを形成することができる。且つマトリックスは実

ルギー密度を維持したまま電池を軽量化、薄型化できる。また、液晶性化合物を側鎖に有するため、低温においてもアルキレンオキサイド主鎖の分子運動が阻害されず、広範な温度域において良好なイオン伝導性が維持される。

【0027】本発明に用いる高分子電解質は、種々の方法でコイン型、薄膜等の形態に作製することができる。高分子固体電解質の場合、本発明の液晶性側鎖を有する高分子化合物は種々の低沸点有機溶媒に溶解可能であるため、例えば前記高分子化合物と有機溶媒に可溶であるイオン性化合物とを低沸点溶媒に溶解し、室温付近にて溶液を調製後、キャストイングして低沸点溶媒を除去することにより、優れた力学的強度を有する高分子固体電解質薄膜を得ることができる。高分子ゲル電解質の場合は、前記溶液を調製する際に低沸点溶液に替えて可塑剤となる有機溶媒を用いて、例えば室温付近にて溶液を調製後、キャストイングすることにより、高分子ゲル電解質を得ることができる。さらに、前記高分子化合物を従来知られている方法で予め薄膜とし、前記イオン性化合物を溶解した低沸点溶媒を含浸させた後、低沸点溶媒を除去することにより高分子固体電解質薄膜を得ることもできる。なお、高分子ゲル電解質の場合は、可塑剤を溶媒として用いるため、溶媒の除去は行わない。

【0028】二次電池に関する本発明は、正極、負極、電解質を備えた電池において、この電解質が前記高分子電解質である二次電池の発明である。さらに、本発明の電池は、上記構成において正極活物質が遷移金属とリチウムの複合金属酸化物（ LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等）、導電性高分子（ポリアセチレン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等）、または一般式 $(\text{R-S}_m)_n$ 、（ここでRは脂肪族、または芳香族、Sは硫黄、m、nは夫々、 $m \geq 2$ 、 $n \geq 1$ の整数である）で示されるジスルフィド化合物（例えば、ジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等）等からなる。

【0029】本発明に用いる正極活物質は、上記の通りであるが、特に遷移金属とリチウムの複合酸化物が好ましい。また、本発明の電池は、上記構成において負極活物質がリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な物質またはリチウム金属よりなる所謂リチウムイオン型二次電池、またはリチウム金属二次電池である。本発明の構成のリチウム二次電池は、固体状態の高イオン伝導性高分子化合物を電解質として用いるため、小型・軽量・薄型、且つ高容量のエネルギー源を提供する。

【0030】本発明に用いる負極活物質としては、従来知られているものを使用することができる。リチウムイオンの吸蔵・放出可能な物質として、例えば、天然黒

る黒鉛化炭素のような結晶質カーボン、または石炭・石油ピッチコークス、アセチレンピッチコークス等を熱処理して得られる非晶質カーボン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】本発明において正極活物質層は、前記正極活物質と適当なバインダーとを混合して形成することができる。例えば、正極活物質層の電子伝導性の確保のため、アセチレンブラック等の導電性付与剤、または前記導電性高分子（例えば、ポリアセチレン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等）の添加、さらに、イオン伝導性確保のため、イオン伝導性高分子電解質好ましくは本発明の高分子電解質との混合等が挙げられる。

【0032】本発明において、正極は、例えば前記正極活物質、第1の本発明の高分子電解質、イオン性化合物を溶解した電解液、及び導電性付与剤を適当な溶媒に溶解・分散したものを、正極集電体上に正極活物質層としてコーティングした後、溶媒を除去することにより形成することができる。正極集電体としては、従来知られているステンレス、銅、ニッケル、及びアルミニウム等の薄膜、網状物、またはその他の形状のシートが使用できる。本発明において、負極、負極活物質層は、上記と同様の方法で形成することができる。

【0033】本発明の二次電池は、通常の方法で形成することが可能である。例えば、電解質薄膜を予め形成した後、正極と負極の間に配置して形成、或は正極活物質層または負極活物質層上に本発明の電解質層を所定の厚みにコーティングして形成した後、これを挟むように負極または正極を配置して形成することができる。

【0034】本発明の二次電池の実装形態としては、円筒型、角型、及びコイン型二次電池等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

【実施例】以下、実施例を以て本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、特に断らない限り、％は重量％であり、各実施例で得られた電解質、電池の性能測定は、次に記す方法により行った。

【0036】イオン伝導度測定：測定はアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で行った。本実施例で得た所定厚みの高分子電解質を所定大きさに切り出し、2枚の白金ブロッキング電極で挟み、電極から引き出したリード線をエレクトロケミカル・ワークステーション（CH Instruments, Model 604）に接続して室温で測定した。測定周波数範囲は、0.1 Hz～100 kHz、印加電圧0.1 Vであった。

【0037】充放電測定：電流0.2 Cで電池電圧が1.5 Vになるまで充電し、30分の休止後、電流0.1 Cで放電し、電池電圧が1.0 Vになるまで放電した。

前記操作を繰り返して電池の充放電特性を評価した。測定装置は、北斗電工（株）製HJ-201を用いた。

【0038】[モノマー合成例1] バラー（トランス-4-*n*-ベンチルシクロヘキシル）フェノール49.3 g (0.2 mol)、エピクロロヒドリン74.0 g (0.8 mol)、及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.46 g (2 mmol)を攪拌機、環流冷却器、及び温度計を備えた反応容器に入れ、30-40℃にて加熱・攪拌しながら50% NaOH水溶液20.0 g (NaOH 0.25 mol)を徐々に滴下した。滴下終了後、50-60℃にて加熱・攪拌し、12時間、反応を行った。反応混合物を冷却し、エーテル抽出にて有機層を分離し、水洗し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧蒸留により目的のモノマーである1-(バラートランス-4-*n*-ベンチルシクロヘキシルフェノキシ)-2,3-エポキシプロパン45.5 g (収率75%)を得た。

【0039】[モノマー合成例2] 合成例1においてバラー（トランス-4-*n*-ベンチルシクロヘキシル）フェノールに替えて、バラー（トランス-4-*n*-プロピルシクロヘキシル）フェノールを用いて同様の操作を行い、1-(バラートランス-4-*n*-プロピルシクロヘキシルフェノキシ)-2,3-エポキシプロパン42.8 g (収率78%)を得た。

【0040】[モノマー合成例3] 塩酸及び亜硝酸ナトリウムを入れ、温度計、環流冷却器、及び攪拌機を備えた反応容器にバラブチルアニリンとフェノールとを入れ、50-60℃にて12時間、加熱・攪拌して反応させた後、反応混合物を精製し、4-(4'-*n*-ブチル)オキシアゾベンゼンを得た。次いで、上記アゾベンゼン誘導体50.9 g (0.2 mol)、エピクロロヒドリン74.0 g (0.8 mol)、及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.46 g (2 mmol)を温度計、環流冷却器、及び攪拌機を備えた反応容器に入れ、30-40℃にて攪拌しながら50% NaOH水溶液20.0 g (NaOH 0.25 mol)を徐々に滴下した。滴下終了後、50-60℃にて12時間、加熱・攪拌し反応を行った。反応混合物を冷却し、エーテル抽出にて有機層を分離し、水洗し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧蒸留により、目的物モノマーである1-(4-4'-*n*-ブチルアゾベンゾキシ)-2,3-エポキシプロパン46.7 g (収率71%)を得た。

【0041】[高分子化合物合成例1] 上記モノマー合成例1にて得られた液晶性置換基を有するアルキレンオキサイド誘導体であるモノマー34.0 g (0.15 mol)、メチルジエチレングリコールグリシジルエーテル792.9 g (4.5 mol)、およびKOH1.9 g (33 mmol)を還流冷却器、温度計、及び攪拌機を備えた反応容器に入れ、30-40℃にて攪拌しながら50% NaOH水溶液20.0 g (NaOH 0.25 mol)を徐々に滴下した。滴下終了後、50-60℃にて12時間、加熱・攪拌し反応を行った。反応混合物を冷却し、エーテル抽出にて有機層を分離し、水洗し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧蒸留により、目的物モノマーである1-(4-4'-*n*-ブチルアゾベンゾキシ)-2,3-エポキシプロパン46.7 g (収率71%)を得た。

11

間、加熱・攪拌し重合を行った。反応混合物の精製を行い、減圧下に100℃にて乾燥し、目的物である液晶性側鎖を有する高分子化合物 719.4 gを得た。

【0042】[高分子化合物合成例2] 上記高分子化合物合成例1においてモノマー合成例1のアルキレンオキサイドモノマーとメチルジエチレングリコールグリシジルエーテルのモル比を1:10とした以外は同様の操作を行い、目的物である液晶性側鎖を有する高分子化合物を得た。

【0043】[比較高分子合成例1] 上記高分子化合物合成例1においてモノマー合成例1のアルキレンオキサイドモノマーとメチルジエチレングリコールグリシジルエーテルのモル比を1:100とした以外は同様の操作を行い、液晶性側鎖を有する高分子化合物を得た。

【0044】[比較高分子合成例2] 上記高分子化合物合成例1においてモノマー合成例1のアルキレンオキサイドモノマーとメチルジエチレングリコールグリシジルエーテルのモル比を1:0.2とした以外は同様の操作を行い、液晶性側鎖を有する高分子化合物を得た。

【0045】[高分子化合物合成例3] 上記高分子化合物合成例1においてメチルジエチレングリコールグリシジルエーテルをメチルトリエチレングリコールグリシジルエーテルに替えた以外は同様の操作を行い、目的物である液晶性側鎖を有する高分子化合物を得た。

【0046】[高分子化合物合成例4] 前記高分子化合物合成例1において、モノマー合成例1で得たモノマーに替えてモノマー合成例3で得たモノマーを用いて同様の操作を行い、目的物である液晶性側鎖を有する高分子化合物を得た。

【0047】[実施例1]
高分子固体電解質の形成：上記高分子化合物合成例1で得た高分子化合物、 LiPF_6 、及びテトラヒドロフラン（以下THFと記す）を重量比12:1:100で混合し、攪拌して溶解させた後、この溶液をステンレス板上にキャストし、アルゴンガス雰囲気下に放置してTHFを蒸発させ、厚み91 μm の自立性の有る本発明の高分子固体電解質薄膜を得た。この薄膜を所定形状に切り出し、イオン伝導度測定、及び二次電池の組立に使用した。

【0048】[実施例2] 上記実施例1において LiPF_6 に替えて $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用い、前記高分子化合物、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及びTHFを重量比12:2:100で混合した以外は同様の操作を行い、厚み86 μm の高分子固体電解質薄膜を得た。

【0049】[比較例1] 上記実施例1において高分子化合物合成例1で得た高分子化合物に替えて比較高分子合成例2で得た高分子化合物を用いた以外は同様の操作を行い、厚み101 μm の高分子固体電解質薄膜を得た。

12

合物、 LiPF_6 、プロピレンカーボネート、及びTHFを重量比20:3:20:12で混合し、攪拌して溶解させた後、この溶液をステンレス板上にキャストし、アルゴンガス雰囲気下に約30分放置してTHFのみを蒸発させ、可塑剤としてプロピレンカーボネートを含む厚み91 μm の自立性の有る高分子ゲル電解質薄膜を得た。このゲル電解質薄膜を所定形状に切り出し、イオン伝導度測定、及び二次電池の組立に使用した。

【0051】[実施例4] 上記実施例3においてプロピレンカーボネートに替えて γ -ブチロラクトンを用いた他は同様の操作を行い、厚み98 μm の高分子ゲル電解質薄膜を得た。

【0052】[実施例5] 上記実施例3において LiPF_6 に替えて $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用い、上記高分子化合物合成例1で得た高分子化合物、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、プロピレンカーボネート、及びTHFを重量比20:5:20:120で混合した以外は同様の操作を行い、厚み94 μm の高分子ゲル電解質薄膜を得た。

【0053】[比較例2] 上記実施例3において高分子化合物合成例1で得た高分子化合物に替えて比較高分子合成例1で得た高分子化合物を用いた以外は同様の操作を行ったが、自立性の有る高分子ゲル電解質薄膜は得られなかった。

【0054】[比較例3] 上記実施例3において高分子化合物合成例1で得た高分子化合物に替えて比較高分子合成例2で得た高分子化合物を用いた以外は同様の操作を行い、厚み104 μm の高分子ゲル電解質薄膜を得た。

【0055】表1に実施例1から5、及び比較例1から3で得た高分子電解質薄膜のイオン伝導度を示す。

【0056】

【表1】

実験番号	イオン伝導度 (mS/cm)
実施例1	0.14
実施例2	0.11
実施例3	1.52
実施例4	1.23
実施例5	1.36
比較例1	8.3×10^{-3}
比較例2	—
比較例3	0.32

【0057】[実施例6] 本発明の二次電池の一実施態

図1は、正極活物質に金属酸化物、電解質に高分子電解質、負極活物質に炭素材料を用いて積層した構造に形成された二次電池に、本発明の高分子電解質を適用したものの概略断面図である。

【0058】高分子化合物合成例1で得た高分子化合物、 LiPF_6 、及びTHFを重量比12:1:100で混合し溶液を調製した。また LiMn_2O_4 とアセチレンブラックとを重量比92:8で混練し、混練物を得た。前記溶液と混練物を前記高分子化合物と LiMn_2O_4 との重量比が1:9となるように混合した。この混合物からTHFのみを揮発させて除去し、ロールプレスによりシート状に成形して適当な大きさに切断し、容量が約25mAhで厚みが120 μm の正極活物質層を形成した。この活物質層を厚み20 μm のアルミニウム箔正極集電体の片面に貼り付けた。

【0059】上記正極活物質層の形成時に用いたものと同じ電解質溶液に、粉末石油コークスとアセチレンブラックとの混練物(重量比20:1)を加えて攪拌し、混合物を調製した。前記溶液と混練物との混合比は、高分子化合物と粉末石油コークスとの重量比が5:95になるようにした。この混合物からTHFのみを揮発させて除去し、ロールプレスによりシート状に成形して適当な大きさに切断し、容量が約25mAhで厚みが150 μm の負極活物質層を形成し、厚み10 μm の銅箔負極集電体の片面に貼り付けた。

【0060】正極集電体の正極活物質層の上に実施例1の高分子電解質を乗せ、また正極集電体外周部の上に、加熱圧着タイプのホットメルトが高分子電解質を封止するようにホットメルトを乗せ、次いで負極活物質層が高分子電解質を挟むように負極を合わせ、加熱により集電体外周部をホットメルトで完全に封止して二次電池を完成した。この電池の特性評価を60℃で行い、図2に放電特性を、図3に充放電サイクル特性を示した。何れも要求性能を満足する結果を得た。

【0061】【実施例7】上記実施例6において LiMn_2O_4 に替えて LiCoO_2 を用いた他は同様に操作して、二次電池を作製した。この電池について実施例6と同様に放電特性及び充放電サイクル特性を評価し、同様に良好な結果を得た。

【0062】【実施例8】上記実施例6において高分子化合物合成例1で得られた高分子化合物、 LiPF_6 、プロピレンカーボネート及びTHFを重量比20:3:20:120で混合した以外は同様に操作して、二次電池を作製した。この電池の特性評価を25℃で行った。放電特性を図4に、充放電サイクル特性を図5に示す。何れも要求性能を満足する良好な結果であった。

【0063】【実施例9】上記実施例8において LiMn_2O_4 に替えて LiCoO_2 を用いた他は同様に操作して二次電池を作製し、同様に放電特性、及び充放電サ

た。

【0064】【比較例4】従来の電解質溶液とセパレータを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の構成例を図6の断面図に示した。上記実施例8と同様な正極及び負極を使用して図6に倣い従来型の二次電池を次のように作製した。

【0065】正極缶内に円板状に切断した前記正極を設置し、正極缶外周部をポリプロピレン製環状ガスケットで覆い、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、及び LiPF_6 を重量比で10:10:3の組成に調製した電解質溶液を正極活物質上に0.05ml滴下した。その上に正極活物質表面を完全に覆うようにプロピレン製セパレータで被覆し、前記電解質溶液を0.05ml滴下した。セパレータの上に円板状に切断した負極を配置し、その上に負極缶を配置した。環状ガスケットを介して正極缶と負極缶を重ね、両缶の外周部をかしめてコイン型リチウムイオン二次電池を得た。この従来型電池の放電特性を図4に、充放電サイクル特性を図5に示す。

【0066】実施例6から9及び比較例4の結果から、本発明の高分子電解質を使用した二次電池は、従来の電解質溶液を使用した二次電池とほぼ同等の性能が得られたことが判る。また、実施例1から9の結果から本発明の二次電池の厚みは400 μm 前後であり、比較例4の金属缶を用いるコイン型二次電池に比べ格段に薄型化できたことが判る

【0067】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質、または高分子ゲル電解質は、ポリアルキレンオキシド主鎖に側鎖として液晶性化合物が導入されているため、電子線等による架橋を行わなくても、液晶性化合物の持つ剛直性または凝集性により実用レベルで十分な力学的強度を有する。また液晶性を側鎖に付与しているため、ポリアルキレンオキシド主鎖の分子運動は低温においても阻害されず、広範な温度域において良好なイオン伝導性が維持される。

【0068】本発明の二次電池は、高イオン伝導性電解質を用いるため、電解液の液漏れが無く且つ力学的強度が高い。従って、従来の電解液を用いた二次電池とほぼ同様な高エネルギー二次電池を作製した場合、実施例に示されたように400 μm 前後に薄型化、小型化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の一実施態様を示す断面図である。

【図2】本発明の二次電池の一例(実施例6)の特性を示す放電特性図である。

【図3】本発明の二次電池の一例(実施例6)の特性を示す充放電サイクル特性図である。

15

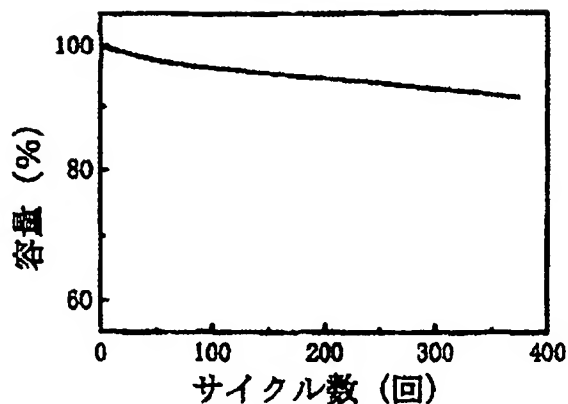
例4の特性を例示する放電特性図である。

【図5】本発明の二次電池の一例（実施例8）及び比較例4の特性を例示する充放電サイクル特性図である。

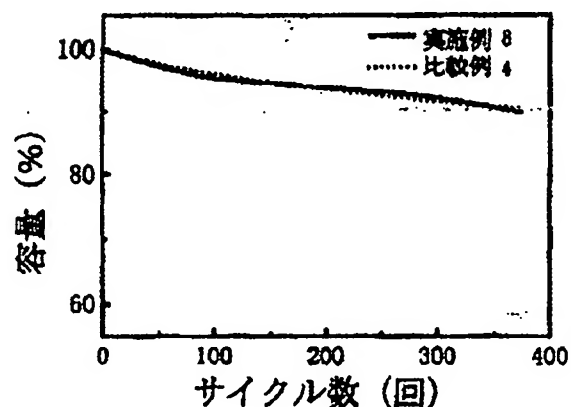
【図1】



【図3】



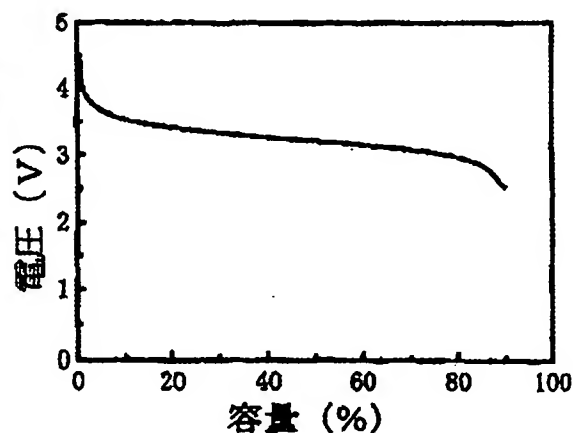
【図5】



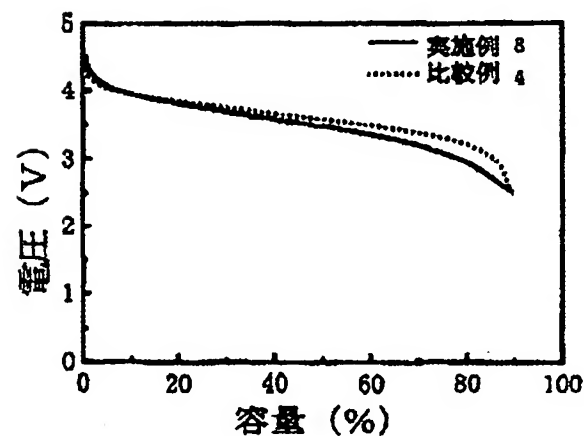
16

【図6】従来のコイン型リチウムイオン二次電池の一例（比較例4）を示す断面図である。

【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

Z

(72)発明者 長谷川 悦雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内

(56)参考文献 特開 平8-241734 (JP, A)
特開 平7-109321 (JP, A)
特開 平6-76829 (JP, A)
特開 平5-202281 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 1/00 - 101/16

H01M 10/40

